

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИРОДНОЙ БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ С АНОМАЛЬНО ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА

Макарова А.С.<sup>1\*</sup>, Щапова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Панкрушина Е.А.<sup>2</sup>,  
Кисин А.Ю.<sup>2</sup>, Вотяков С.Л.<sup>2</sup>

<sup>1)</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2)</sup> Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: [makaaliser@mail.ru](mailto:makaaliser@mail.ru)

## STRUCTURAL FEATURES AND LUMINESCENCE OF NATURAL SPINEL WITH ABNORMALLY HIGH CHROMIUM CONTENT

Makarova A.S.<sup>1\*</sup>, Shchapova Yu.V.<sup>1,2</sup>, Pankrushina E.A.<sup>1</sup>,  
Kisin A.Yu., Votyakov S.L.

<sup>1)</sup> Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Yekaterinburg, Russia

<sup>2)</sup> Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Natural Cr-bearing spinel crystals with  $\#Cr = Cr/(Cr+Al) = 0.008 \div 0.20$  have been investigated by Raman and photoluminescence spectroscopy. The increase of (i) the width and the asymmetry of  $E_g$  and  $F_{2g}(1)$  vibrational modes and (ii) the relative intensity of zero-phonon photoluminescence N-lines of  $^{VI}Cr^{3+}$  found with the increase of  $\#Cr$ . It was assumed that the structural disordering of high-Cr spinel is due to both  $^{VI}Cr \rightarrow ^{VI}Al$  substitution and cation inversion Mg-Al.

Благородная шпинель  $MgAl_2O_4$  – один из основных компонентов твердых растворов  $^{IV}(A_{1-\delta}B_{\delta})^{VI}(A_{\delta}B_{2-\delta})O_4$  ( $A=Mg, Fe^{2+}$ , др.,  $B=Al, Cr, Fe^{3+}$ , др.). Особенности примесного состава, люминесценции, степени обращения структуры ( $\delta$ ) как характеристики распределения катионов  $A^{2+}$  и  $B^{3+}$  по окта- и тетрапозициям важны для анализа генезиса и термической истории минерала, в частности, в геммологии [1]. Изучению шпинели, содержащей следы Cr, посвящено много публикаций, однако систематические исследования высоко-хромистых шпинелей нам неизвестны.

Цель работы – изучение рамановского рассеяния (РР) и ФЛ шпинели трёх генераций (ШКЧ-1-4) из мраморов Кочкарского антиклинория (Ю. Урал) с аномально высокими концентрациями  $\#Cr = Cr/(Cr+Al) = 0.008 \div 0.20$ .

В спектрах РР (рис.а) шпинели с  $\#Cr < 0.020$  присутствуют четыре из пяти колебательных мод  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $3F_{2g}$ , характерных для нормальной ( $\delta = 0$ ) структуры; спектры шпинели с  $0.020 < \#Cr < 0.200$  близки к спектрам синтетических твердых растворов  $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$  [2] и природных хромшпинелей ( $\#Cr = 0.1 \div 0.2$ ,  $\delta < 0.14$ ) [3]. С ростом  $\#Cr$  энергия колебательных мод  $A_{1g}$  (симметричные колебания растяжения  $MgO_4$ ) и  $F_{2g}(3)$  (колебания растяжения  $AlO_6$ ) уменьшается, причем в области «малых добавок» ( $\#Cr < 0.050$ ), в отличие от [3], зависимость нелинейна.

Ширина моды  $E_g$  (деформационные колебания  $MgO_4$ ) существенно возрастает, а мода  $F_{2g}(1)$  (решеточные колебания  $T(Mg)$ ) становится асимметричной, что указывает на разупорядочение структуры. Спектр ФЛ  $Cr^{3+}$  (рис.б) состоит из бесфононной R-линии ( $^{VI}Cr^{3+}$  переходы  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ ) и ее фононного крыла, бесфононных  $N_{1-3}$ -линий ( $^{VI}Cr^{3+}$  в позициях с несколько различной структурой ближнего порядка [4]) и  $N_4$ -линии ( $^{VI}Cr^{3+}$  при взаимодействии Cr-Cr-пар [4]). При  $\#Cr < 0.050$  установлен пропорциональный рост относительной интенсивности  $N_4/R_1$  и  $\#Cr$ ; в ряде случаев при этом наблюдается рост  $N_{1,2,3}/R_1$ , что может отражать рост степени обращения. Предположено, что структурное разупорядочение шпинели с ростом  $\#Cr$  обусловлено как замещениями  $Cr \rightarrow Al$  в октаэдрах, так и увеличением степени обращения структуры (межпозиционным обменом  $Mg \leftrightarrow Al$ ). Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при поддержке грантов РФФИ № 16-17-10283 и РФФИ № 18-05-01153.

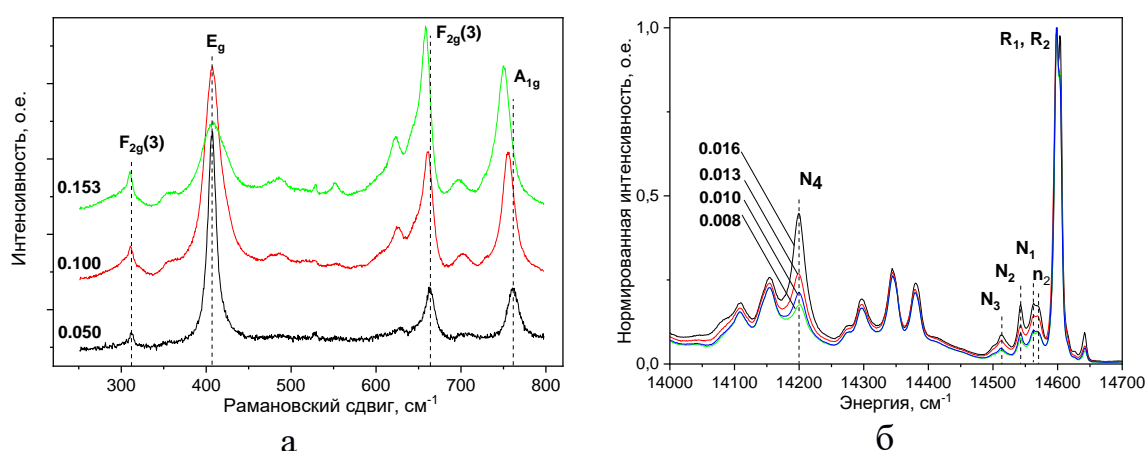


Рис. Типичные спектры РР (а) и ФЛ (б) природной шпинели ШКЧ-2,3,4. Спектрометр LabRam HR800 Evolution, возбуждение 514 (а) и 488 нм (б), температура наблюдения 300 (а) и 80 К (б), пространственное разрешение 1 мкм

1. Widmer R., Malsy A.-K., Armbruster T. Phys. Chem. Minerals., 42, 251 (2015).
2. Malézieux J.M., Barbillat J. et al., TМРМ, 32, 171 (1983).
3. Lenaz D., Lughi. American Mineralogist, 102, 327 (2017).
4. Mikenda W., Preisinger A. Journal of Luminescence, 26, 53 (1981).